

ВУГЛЕЦЕВІ НАНОСТРУКТУРИ ЯК СПОСІБ МОДИФІКАЦІЇ ЕЛЕКТРОДІВ В МПЕ

Котул В.В.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

vk1999@ukr.net

Швидко зростаюче населення та підвищення рівня життя стимулювало глобальний попит на енергію та чисту воду. Вирішення проблеми енергопостачання та збереження енергії стає можливим з розвитком технологій мікробних паливних елементів (МПЕ) - ці біоелектрохімічні системи, здатні спонтанно перетворювати біомасу в електричну енергію через метаболічні реакції специфічних мікроорганізмів- екзоелектрогенів [1] за анаеробних умов. Електродний матеріал є вирішальним фактором для продуктивності та вартості МПЕ. Особливо окисно-відновні реакції (ОВР) на катоді [3,4], та електрохімічна активність екзоелектрогенних бактерій на анодах [2,5,6]. Розробка економічно ефективних МПЕ, що зможуть використовуватися в широких масштабах, за рахунок підвищення ефективності електродів має значні перспективи [7]. Метою роботи є окреслення перспектив використання вуглецевих нанотрубок та графена у вигляді електродів в МПЕ, а також аналіз каталізаторів ОВР на базі графенових нанолістів.

Вуглецеві сполуки представляють собою один з найбільш поширених електродних матеріалів. Вони можуть бути використані в МПЕ у вигляді вуглецевого паперу, вуглецевих нанотрубок [8], гранул графену [9] і графітового волокна [10]. Широке застосування матеріали отримали завдяки своїй хімічній стабільності, високій провідності та високій питомій площі поверхні. Модифікація електродів різними методами нанотехнології вважається перспективним полем дій для науковців [7].

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) мають високе відношення площі до об'єму, чудову механічну і хімічну стабільність[11,12]. ВНТ значно посилюють гетерогенне перенесення електронів в ОВР за рахунок високої електропровідності.[14] Механізм полягає в тому, що вуглецевий шар забезпечує більш доступні активні ділянки для хімічної адсорбції кисню через збільшення питомої площі поверхні, ослаблення зв'язків О-О та зменшення енергії активації. Гань та співавт.[16] показали шлях відновлення кисню в структурі NiO/ВНТ з ефективною електрокаталітичною активністю. Така модифікація електрода може сприяти рівномірному розподілу NiO з більш активними ділянками для відновлення кисню та проведення відповідних видів ОВР, що ще більше підвищує редукцію O_2 за допомогою H^+ та e^- .

Графен - найтонший і найжорсткіший у світі наноматеріал, його двомірна решітка з sp^2 -гібридизованих атомів вуглецю, розширена мережа «стільникових» комірок та р-зв'язки забезпечують електрокаталітичні властивості [15-17]. Оксид графену є похідним графену, він має нижчу провідність, ніж графен. Тому наразі ведуться розробки, щоб уникнути окисненої форми даного матеріалу. Новітні дослідження були спрямовані на використання відновленого оксиду графену, де для збільшення електропровідності було видалено частини функціональних груп кисню. Складне утворення відновленого оксиду з більшими провідними властивостями є необхідним для кращої електропровідності та меншої агрегації. Ще одну модифікацію електрода розробили Янг та співавт. [18], створивши провідну, вільну та монолітну графенову піну, закріплену на полімер з провідними властивостями – поліанілін. Бактерії можуть щільно прилягати до поверхні графенової піни та вглиб конгломерата графен/поліанілін, це прискорює перенесення електронів і забезпечує високопровідні шляхи.

В дослідженнях групи науковців 2004 року [8] були проведені модифікації анодів з композитами Fe_3O_4 /ВНТ. У такому аноді Fe_3O_4 допомагає закріпити ВНТ на поверхні своїм магнітним тяжінням і утворює багат шарову мережу, де ВНТ забезпечують краще середовище для росту бактерій і

допомагають переносу електронів. Цей МПЕ здатний виробляти набагато більш високі питомі потужності, ніж отримані з немодифікованим вуглецевим анодом; було виявлено, що модифікований анод з 30 мас.% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ВНТ}$ має максимальну питому потужність $830 \text{ мВт} / \text{м}^2$. Ву та ін. [19] сконструювали МПЕ, оснащений нанокompозитами $\text{ВНТ}/\text{Au}/\text{TiO}_2$, модифікований вуглецевим папером анод. Результати показали, що тривимірна наноструктура $\text{ВНТ}/\text{Au}/\text{TiO}_2$ може значно збільшити питому площу поверхні анода і сприяти обміну електронів на поверхні електрода. Додавання ВНТ в поліанілін може підвищити здатність переносу заряду, що покращує електрохімічну активність анодної реакції в МПЕ. Тому, Се та ін.[20] підготували композит $\text{ВНТ}/\text{поліанілін}$ в якості матеріалу анода для МПЕ. Найкращі характеристики в дослідженні спостерігалися для композиту, що містить 20 мас.% ВНТ; це забезпечує напругу ПЕ в 450 мВ. В той же час, Гань та співавт.[13] синтезували ВНТ і поліанілін на макропористому графіті, який поводить себе як анод в двокамерному МПЕ без медіаторів, з максимальною густиною потужності $257 \text{ мВт} / \text{м}^2$, що представляє собою збільшення на 343% в порівнянні з густиною потужності, отриманої при використанні чистого графіту.

Щоб скоротити шлях електрона в провіднику, створено таку модифікацію, як графенова губка, Се [20] побудував оснащений МПЕ з губкою зі графенового покриття з додатком колектора струму з нержавіючої сталі. Колектор струму з нержавіючої сталі, що створює електронне транспортне "шосе", зменшить омичний опір, скорочуючи довжину електропровідності в менш провідній графеновій губці. Отримано максимальну густину потужності $1,57 \text{ Вт}/\text{м}^2$. З іншого боку, анод з високою питомою поверхнею може забезпечити достатню площу прикріплення біоплівки і, отже, гарантувати високу кількість біокаталізаторів для окиснення органічних сполук.

За результатами проаналізованих досліджень можна зробити висновок, що найкращими інноваціями в модифікації електродів є використання поєднання ВНТ з металами та полімерами в якості матриці. Оцінивши значення

збільшення густини потужності МПЕ в анодах та катодах, потрібно звернути увагу на розробку та подальші дослідження анодів модифікованих з $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ВНТ}$ та $\text{ВНТ}/\text{Pt}$, катодів з використанням графенової губки та ВНТ на матриці з нержавіючої сталі. Дані модифікації також зменшують вартість електродів за рахунок зменшеного використання дорогоцінних металів, каталізаторів та складних багат шарових матриць.

Список використаних джерел

1. B. E. Logan Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells // Nat Rev Micro, Vol.7.- 2009. - P. 375-381.
2. R.A.Nastroa N.Jannelli Performance Evaluation of Microbial Fuel Cells Fed by Solid Organic Waste: Parametric Comparison between Three Generations // Energy Procedia, Vol 105.- 2017. - P. 1102-1108.
3. C. E. Zhao, J. S. Wu, Y. Z. Ding, V. B. Wang, Y. D. Zhang, S. Kjelleberg, J. S. C. Loo, B. Cao and Q. C. Zhan Applications of Graphene-Modified Electrodes in Microbial Fuel Cells // Chemelectrochem, 2015. - P. 654-658.
4. S. Venkata Mohan, G. Velvizhi, J. Annie Modestra and S. Srikanth Microbial fuel cell: Critical factors regulating bio-catalyzed electrochemical process and recent advancements // Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 40.- 2014. - P. 779-797.
5. S. Cheng, H. Liu and B. E. Logan Increased Power Generation in a Continuous Flow MFC with Advective Flow through the Porous Anode and Reduced Electrode Spacing // Environmental Science & Technology Vol. 40.- 2006. - P. 2426-2432.
6. B. Min and B. E. Logan Continuous Electricity Generation from Domestic Wastewater and Organic Substrates in a Flat Plate Microbial Fuel Cell // Environmental Science & Technology, Vol 38.- 2004. - P.5809-5814.
7. H. Park, M. Christy, P. Kim and K. S. Nahm Progress and Recent Trends in Microbial Fuel Cells // Biosens Bioelectron. - 2014. - P. 75-80.
8. B. H. Kim, H. S. Park, H. J. Kim, G. T. Kim, I. S. Chang, J. Lee and N. T. Phung Preferential Use of an Anode as an Electron Acceptor by an Acidophilic Bacterium in

the Presence of Oxygen // Applied Microbiology and Biotechnology.- 2004.- P. 672-681.

9. S. Iijima Helical microtubules of graphitic carbon // Nature, Vol. 354.- 1991.- P. 56-58.

10. E. T. Thostenson, Z. Ren and T.-W. Chou Advances in the Science Technology of Carbon Nanotubes and Their Composites: A Review // Composites Science and Technology, Vol. 61- No. 13.- 2001.- P. 1899-1912.

11. S. Berber, Y.-K. Kwon and D. Tománek Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes // Phys Rev Lett.- 2000.- P. 4613-4616.

12. H. Y. Tsai, W. H. Hsu and Y. C. Huang Characterization of carbon nanotube/graphene on carbon cloth as an electrode for air-cathode microbial fuel cells // Nanomater.- Vol. 2015.- 2015.-P.1-6.

13. J. J. Huang, N. W. Zhu, T. T. Yang, T. P. Zhang, P. X. Wu and Z. Dang Preparation and Properties of Tremella-like Fe-N-C Composite Catalyst for Oxygen Reduction Reaction // Biosens Bioelectron, Vol. 72.- 2015.- P. 332-339.

14.M. Ghasemi, M. Ismail, S. K. Kamarudin, K. Saeedfar, W. R. W. Daud, S. H. A. Hassan, L. Y. Heng, J. Alam // Appl Energ, 2013.-P.1050-1056.

15. K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi and B. H. Hong // Nature, 2009.- P. 706-710.

16. C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar and J. Hone Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene // Science, 2008.- P.321,385.

17. A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D.Teweldebrhan, F. Miao and C. N. Lau Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene // Nano Lett, Vol 8.- 2008.- P. 902-907.

18. Y. C. Yong, X. C. Dong, M. B. Chan-Park, H. Song and P. Chen // Acs Nano, Vol 6.- 2008.- P. 2394-2400.

19. Y. L. Wu, X. L. Zhang, S. H. Li, X. Y. Lv, Y. Cheng and X. M. Wang Enhanced electricity generation and pollutant removal in a microbial fuel cell combined with a solar cell // Electrochim Acta.- 2013.- P. 328-332.

20. X. Xie, G. H. Yu, N. Liu, Z. N. Bao, C. S. Criddle and Y. Cui Graphene-sponges as high-performance low-cost anodes for microbial fuel cells // Energ Environ Sci., Vol 5.- 2012.- P. 6862-6866.